

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-138074

(43)Date of publication of application : 14.05.2003

(51)Int.Cl.

C08L 23/14  
A61J 1/05  
B29C 49/08  
B65D 1/09  
C08F 10/06  
C08J 5/00  
C08K 3/26  
C08K 5/13  
// B29K 23:00  
B29L 22:00

(21)Application number : 2001-332752

(71)Applicant : JAPAN POLYCHEM CORP

(22)Date of filing : 30.10.2001

(72)Inventor : KURUMI HITOAKI  
KIMURA SHIGETO  
AKASE TADAYOSHI

## (54) MEDICAL STRETCH BLOW MOLDED CONTAINER

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a medical stretch blow molded container made of a propylene- $\alpha$ -olefin copolymer which is superior in transparency, stretch blow molding properties, and hygienic qualities to the conventional propylene- $\alpha$ -olefin copolymer.

**SOLUTION:** The medical stretch blow molded container is a container which is molded by subjecting a propylene- $\alpha$ -olefin copolymer resin composition comprising 100 pts.wt. propylene- $\alpha$ -olefin copolymer to be obtained with the use of a metallocene catalyst and 0.005-0.5 pt.wt. phenolic antioxidant and having a Q value of 1.5-3.5, a melting point of 110-150° C, and preferably a content of 6-10C volatile hydrocarbons of  $\leq$ 300 ppm to stretch blow molding at a draw ratio in both longitudinal and crosswise directions of the container of  $\geq$ 1.5 times.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.08.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-138074

(P2003-138074A)

(43) 公開日 平成15年5月14日 (2003.5.14)

(51) Int.Cl.\*

C 08 L 23/14  
A 61 J 1/05  
B 29 C 49/08  
B 65 D 1/09  
C 08 F 10/06

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 08 L 23/14  
B 29 C 49/08  
C 08 F 10/06  
C 08 J 5/00  
C 08 K 3/26

3 E 0 3 3  
4 F 0 7 1  
4 F 2 0 8  
4 J 0 0 2  
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2001-332752(P2001-332752)

(22) 出願日

平成13年10月30日 (2001.10.30)

(71) 出願人 596133485

日本ポリケム株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目10番1号

(72) 発明者 久留美 仁朗

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 日  
本ポリケム株式会社材料開発センター内

(72) 発明者 木村 茂人

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 日  
本ポリケム株式会社材料開発センター内

(74) 代理人 100106596

弁理士 河備 健二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 医療用延伸ブロー容器

(57) 【要約】

【課題】 従来のプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体よりも透明性、延伸ブロー成形性、衛生性に優れたプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体製医療用延伸ブロー容器の提供。

【解決手段】 メタロセン触媒を用いて得られるプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体100重量部に対して、フェノール系酸化防止剤0.005~0.5重量部を配合して得られる、Q値が1.5~3.5、融点が110~150°C、好ましくは炭素数6~10の揮発性炭化水素含量が300 ppm以下であるプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体樹脂組成物を、延伸ブロー成形によって成形した容器であって、容器の縦方向及び横方向の延伸倍率が1.5倍以上であることを特徴とする医療用延伸ブロー容器。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタロセン触媒を用いて得られるプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体100重量部に対して、フェノール系酸化防止剤0.005~0.5重量部を配合して得られる、MFRが0.5~50g/10分、Q値が1.5~3.5、融点が110~150℃であるプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体樹脂組成物を、延伸ブロー成形によって成形した容器であって、容器の縦方向及び横方向の延伸倍率が1.5倍以上であることを特徴とする医療用延伸ブロー容器。

【請求項2】 上記プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合のMFRが0.5~20g/10分であり、上記延伸ブロー成形がホット法延伸ブロー成形であることを特徴とする請求項1に記載の医療用延伸ブロー容器。

【請求項3】 上記プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体のMFRが10~50g/10分であり、上記延伸ブロー成形がコールド法延伸ブロー成形であることを特徴とする請求項1に記載の医療用延伸ブロー容器。

【請求項4】 医療用延伸ブロー容器における、炭素数6~10の揮発性炭化水素の含有量が300ppm以下であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の医療用延伸ブロー容器。

【請求項5】 メタロセン触媒を用いて得られるプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体樹脂組成物に、さらに中和剤としてハイドロタルサイト又は水酸化金属塩から選ばれる少なくとも一種を0.005~0.5重量部配合してなることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の医療用延伸ブロー容器。

【請求項6】 請求項1~5のいずれか1項に記載の医療用延伸ブロー容器を110℃以上の温度で加熱滅菌することを特徴とする輸液用延伸ブロー容器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、医療用延伸ブロー容器に関し、特に、透明性、延伸ブロー成形性、衛生性、耐衝撃性に優れたプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体製医療用延伸ブロー容器に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 輸液容器、投薬容器、洗眼容器等の医療容器材料としては、塩化ビニル樹脂やポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂が広く用いられてきたが、最近は塩化ビニル樹脂よりも環境及び衛生性に優れたポリオレフィン系樹脂が多く用いられるようになってきている。これら医療容器は、内容液量及び異物混入有無等を外部から確認できるような透明性、また容器及び内容液を殺菌する目的で行う蒸気加熱等の熱滅菌に耐える耐熱性が必要とされている。このため、ポリオレフィン系樹脂の中でもプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体が透明性、耐熱性に優れるため、主に使用されていた。特に、熱滅菌を必要とする輸液容器等において

は、透明性と耐熱性を向上させるため延伸しながらブロー成形する、いわゆる延伸ブロー成形法による容器が用いられ、この成形用樹脂としてはプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体が使用されてきた。

【0003】 また、医療容器は、衛生性が必要であり、具体的には、容器から薬液中へ溶出する不溶性微粒子や容器気相部に揮発する低分子量物の発生量を極力抑制する必要がある。しかしながら、従来の技術では不充分であり、特に熱滅菌を必要とする容器については更なる改良が強く求められてきた。一方、輸液容器の場合、口部に注射針が挿入できるようにゴム栓を樹脂性キャップと一緒に化してボトル本体と熱シールする必要があるが、ボトル材料は、通常熱シール性が悪く長時間の加熱が必要であったり、逆に長時間熱シールすることにより樹脂の分解ガスがボトル内部に混入し汚染するという問題もあった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記問題点を解決し、従来のプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体よりも透明性、延伸ブロー成形性、衛生性に優れたプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体製医療用延伸ブロー容器を提供することを課題とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題の改良を検討した結果、特定のプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体樹脂組成物を用いて、特定の延伸倍率を有する延伸ブロー成形すると、透明性、延伸ブロー成形性、衛生性、耐衝撃性に優れた医療用延伸ブロー容器が得られることを見出し、本発明を完成させたものである。

【0006】 すなわち、本発明の第1の発明によれば、メタロセン触媒を用いて得られるプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体100重量部に対して、フェノール系酸化防止剤0.005~0.5重量部を配合して得られる、MFRが0.5~50g/10分、Q値が1.5~3.5、融点が110~150℃であるプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体樹脂組成物を、延伸ブロー成形によって成形した容器であって、容器の縦方向及び横方向の延伸倍率が1.5倍以上であることを特徴とする医療用延伸ブロー容器が提供される。

【0007】 また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明に記載のプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合のMFRが0.5~20g/10分であり、延伸ブロー成形がホット法延伸ブロー成形であることを特徴とする医療用延伸ブロー容器が提供される。

【0008】 また、本発明の第3の発明によれば、第1の発明に記載のプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体のMFRが10~50g/10分であり、延伸ブロー成形がコールド法延伸ブロー成形であることを特徴とする医療用延伸ブロー容器が提供される。

【0009】また、本発明の第4の発明によれば、医療用延伸ブロー容器における、炭素数6～10の揮発性炭化水素の含有量が300 ppm以下であることを特徴とする第1～3のいずれかの発明に記載の医療用延伸ブロー容器が提供される。

【0010】また、本発明の第5の発明によれば、メタロセン触媒を用いて得られるプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体樹脂組成物に、さらに中和剤としてハイドロタルサイト又は水酸化金属塩から選ばれる少なくとも一種を0.005～0.5重量部配合してなることを特徴とする第1～4のいずれかの発明に記載の医療用延伸ブロー容器が提供される。

【0011】また、本発明の第6の発明によれば、第1～5のいずれかの発明に記載の医療用延伸ブロー容器を110℃以上の温度で加熱滅菌することを特徴とする輸液用延伸ブロー容器が提供される。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の内容を説明する。

1. プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法  
本発明の延伸ブロー容器で用いるプロピレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体は、メタロセン触媒を使用して重合した共重合体である。メタロセン触媒は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム等の周期律表第4～6族遷移金属と、シクロペントジエニル基あるいはシクロペントジエニル誘導体基との錯体を使用した触媒である。

【0013】メタロセン触媒において、シクロペントジエニル誘導体基としては、ペンタメチルシクロペントジエニル等のアルキル置換体基、あるいは2以上の置換基が結合して飽和もしくは不飽和の環状置換基を構成した基を使用することができ、代表的にはインデニル基、フルオレニル基、アズレニル基、あるいはこれらの部分水素添加物を挙げることができる。また、複数のシクロペントジエニル基がアルキレン基、シリレン基、ゲルミレン基等で結合したものも好ましく用いられる。

【0014】メタロセン錯体として、具体的には次の化合物を好ましく挙げることができる。  
(1) メチレンビス(シクロペントジエニル) ジルコニウムジクロリド、  
(2) メチレン(シクロペントジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペントジエニル) ジルコニウムジクロリド、  
(3) インプロピリデン(シクロペントジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペントジエニル) ジルコニウムジクロリド、  
(4) エチレン(シクロペントジエニル) (3, 5-ジメチルペントジエニル) ジルコニウムジクロリド、  
(5) メチレンビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、  
(6) エチレンビス(2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、  
(7) エチレン1, 2-ビス(4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、  
(8) エチレン(シクロペントジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、  
(9) ジメ

チルシリレン(シクロペントジエニル)(テトラメチルシクロペントジエニル)ジルコニウムジクロリド、(10)ジメチルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(11)ジメチルシリレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、(12)ジメチルシリレン(シクロペントジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(13)ジメチルシリレン(シクロペントジエニル)(オクタヒドロフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(14)メチルフェニルシリレンビス[1-(2-メチル-4, 5-ベンゾ(インデニル)]ジルコニウムジクロリド、(15)ジメチルシリレンビス[1-(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)]ジルコニウムジクロリド、(16)ジメチルシリレンビス[1-(2-メチル-4H-アズレニル)]ジルコニウムジクロリド、(17)ジメチルシリレンビス[1-(2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル)]ジルコニウムジクロリド、(18)ジメチルシリレンビス[1-(2-エチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル)]ジルコニウムジクロリド、(19)ジメチルシリレンビス[1-(2-エチル-4-ナフチル-4H-アズレニル)]ジルコニウムジクロリド、(20)ジフェニルシリレンビス[1-(2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル)]ジルコニウムジクロリド、(21)ジメチルシリレンビス[1-(2-メチル-4-(フェニルインデニル))]ジルコニウムジクロリド、(22)ジメチルシリレンビス[1-(2-エチル-4-(フェニルインデニル))]ジルコニウムジクロリド、(23)ジメチルシリレンビス[1-(2-エチル-4-ナフチル-4H-アズレニル)]ジルコニウムジクロリド、(24)ジメチルゲルミレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(25)ジメチルゲルミレン(シクロペントジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド。

【0015】また、チタニウム化合物、ハフニウム化合物などの他の第4、5、6族遷移金属化合物についても上記と同様の化合物が挙げられる。本発明の触媒成分および触媒については、これらの化合物を併用してもよい。

【0016】また、これらの化合物のクロリドの一方あるいは両方が臭素、ヨウ素、水素、メチルフェニル、ベンジル、アルコキシ、ジメチルアミド、ジエチルアミド等に代わった化合物も例示することができる。さらに、上記のジルコニウムの代わりに、チタン、ハフニウム等に代わった化合物も例示することができる。

【0017】助触媒としては、アルミニウムオキシ化合物、メタロセン化合物と反応してメタロセン化合物成分をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物もしくはルイス酸、固体酸、あるいは、イオン交換性層状珪酸塩からなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物が

用いられる。また、必要に応じてこれら化合物と共に有機アルミニウム化合物を添加することができる。

【0018】アルミニウムオキシ化合物としては、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、プロピルアルモキサン、ブチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、メチルエチルアルモキサン、メチルブチルアルモキサン、メチルイソブチルアルモキサン等が例示される。また、トリアルキルアルミニウムとアルキルボロン酸との反応物を使用することもできる。例えば、トリメタルミニウムとメチルボロン酸の2:1の反応物、トリイソブチルアルミニウムとメチルボロン酸の2:1反応物、トリメタルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとメチルボロン酸の1:1:1反応物、トリエチタルミニウムとブチルボロン酸の2:1反応物などである。

【0019】イオン交換性層状珪酸塩としては、モンモリノサイト、ザウコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、スチーブンサイト、ベントナイト、テニオライト等のスマクタイト族、バーミキュライト族、雲母族などの珪酸塩が用いられる。これらのケイ酸塩は化学処理を施したものであることが好ましい。ここで化学処理とは、表面に付着している不純物を除去する表面処理と層状ケイ酸塩の結晶構造、化学組成に影響を与える処理のいずれをも用いることができる。具体的には、(イ)酸処理、(ロ)アルカリ処理、(ハ)塩類処理、(ニ)有機物処理等が挙げられる。これらの処理は、表面の不純物を取り除く、層間の陽イオンを交換する、結晶構造中のA<sub>1</sub>、F<sub>e</sub>、M<sub>g</sub>等の陽イオンを溶出させ、その結果、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体等を形成し、表面積や層間距離、固体酸性度等を変えることができる。これらの処理は単独で行ってもよいし、2つ以上の処理を組み合わせてもよい。

【0020】また、必要に応じてこれら化合物と共にトリエチタルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチタルミニウムクロリド等の有機アルミニウム化合物が使用してもよい。

【0021】本発明においては、上記メタロセン触媒を使用してプロピレン・α-オレフィンランダム共重合体を得る。α-オレフィンとしては、プロピレンを除く炭素数2~20のα-オレフィンがあげられ、例えばエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、3-メチル-1-ブテン、ヘキセン-1、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ドデセン-1、テトラデセン-1、ヘキサデセン-1、オクタデセン-1、エイコセン-1等を例示できる。プロピレンと共に重合されるα-オレフィンは、一種類でも二種類以上併用してもよい。このうちエチレン、ブテン-1が好適であり、特にエチレンが好ましい。前記プロピレン・α-オレフィン共

重合体中、プロピレンから誘導される構成単位（以下、「プロピレン単位」という）の好ましい割合は、全構成単位中90~99重量%であり、α-オレフィンから誘導される構成単位（以下、「コモノマー単位」という）は1~10重量%である。これらのうち、本発明で用いるプロピレン・α-オレフィン共重合体として特に好ましいものは、プロピレンとエチレン及び/又はブテン-1とのランダム共重合体、もしくはプロピレンとエチレン、ブテン-1との3元ランダム共重合体である。

【0022】重合法としては、これらの触媒の存在下、不活性溶媒を用いたスラリー法、実質的に溶媒を用いない気相法や溶液法、あるいは重合モノマーを溶媒とするバルク重合法等が挙げられる。

【0023】2. プロピレン・α-オレフィン共重合体組成物

#### (1) 添加剤配合成分

本発明に用いるプロピレン・α-オレフィン共重合体に配合する添加剤は、フェノール系酸化防止剤、中和剤が挙げられる。本発明に用いるプロピレン・α-オレフィン共重合体のようなポリプロピレン系樹脂の場合、フェノール系酸化防止剤がないと混練造粒やプロー成形時の劣化だけでなく、原料保管や製品保管時に熱や空気により分子切断が進行し著しい物性の低下や揮発成分の発生に伴う臭いの悪化を招くので実質上使用困難である。本発明に用いるフェノール系酸化防止剤以外のものでも少量添加でも使用できるが、汎用的に用いられているリン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤は加水分解しやすいので好ましくない。

【0024】本発明に用いるプロピレン・α-オレフィン共重合体に配合する中和剤としては、ハイドロタルサイト、水酸化金属塩から選ばれる少なくとも一種の中和剤が好ましい。これ以外の中和剤としては一般的に、ステアリン酸カルシウムのような脂肪酸金属塩等の中和剤が挙げられ極微量であれば使用することは可能であるが、これらは成形時や熱滅菌時の熱により、遊離脂肪酸と金属に分解し、この脂肪酸が薬剤に溶出し不溶性微粒子になったり、容器内の臭い悪化を招くので好ましくない。

【0025】さらに、本発明の効果を著しく損なわない範囲内で、各種目的に応じて他の任意の配合成分を配合することができる。これらの付加的成分としては、通常のポリオレフィン用添加剤や配合材等として用いられるリン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、光安定剤、結晶化造核剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、潤滑剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、難燃剤、導電性付与剤、架橋剤、架橋助剤、金属不活性化剤、防菌剤、蛍光増白剤等の各種助剤、他の各種樹脂及びエラストマー、フィラー、着色剤等を挙げることができる。これら添加剤は内容物を汚染する可能性が高いので添加しないか、添加しても過剰な添加を避けることが好ましい。但

し、延伸ブロー成形の延伸倍率が低い場合は、透明性を付与する観点で結晶化核剤を配合することが好ましい。以下に好ましい添加剤を具体的に説明する。

#### 【0026】(i) フェノール系酸化防止剤

本発明に用いるプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体に配合する酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤が好ましい。具体的なフェノール系酸化防止剤としては、トリス-(3,5-ジ- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、1,1,3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5- $t$ -ブチルフェニル)ブタン、オクタデシル-3-(3,5-ジ- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3,9-ビス[2-[3-(3- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、1,3,5-トリス(4- $t$ -ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸等である。この中でも薬剤への揮発、抽出の観点より分子量が高く低揮発性でかつ耐抽出性に優れたペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンがより好ましい。

【0027】このフェノール系酸化防止剤の配合量は、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体100重量部あたり、0.005~0.5重量部、好ましくは0.01~0.3重量部である。0.005重量部未満では製品の耐酸化劣化性が十分ではなく、一方、0.5重量部を超えると、不経済であるばかりか薬剤への汚染、変色の問題、ブリードの問題が発生し好ましくない。

#### 【0028】(ii) 中和剤

本発明に用いるプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体に配合する中和剤としては、ハイドロタルサイト、水酸化金属塩から選ばれる少なくとも一種の中和剤が好ましく、単独で用いても、2種類以上併用して用いてよい。具体的なハイドロタルサイトとしては、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、ビスマス等の含水塩基性炭酸塩又は結晶水を含まないもので、天然物及び合成品が含まれる。天然物としては、Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>Oの構造のものが挙げられる。また、合成品としては、Mg<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.15</sub>·0.54H<sub>2</sub>O、Mg<sub>4.5</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>13</sub>CO<sub>3</sub>·3.5H<sub>2</sub>O、Mg<sub>4.2</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>·4CO<sub>3</sub>、Zn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O、Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>

(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O、Mg<sub>14</sub>Bi<sub>2</sub>(OH)<sub>29.6</sub>·4.2H<sub>2</sub>O等が挙げられる。また、具体的な水酸化金属塩としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、リチウムアルミニウム複合水酸化物塩を挙げることができる。

【0029】これら中和剤の配合量は、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体100重量部あたり、0.005~0.5重量部、好ましくは0.01~0.2重量部である。0.005重量部未満では、金型、成形機等の腐食を防止する効果が十分でなく、一方、0.5重量部を超えると、不経済であるばかりでなく、ブリード等の問題が発生する。

#### 【0030】(2) 添加剤配合方法

上記添加剤成分の配合方法としては、重合で得られたプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体のパウダーに直接添加剤を予備混合して溶融混練混合する方法、また予め添加剤を高濃度にしたマスター-バッチをブレンドする方法等で配合物を得ることができる。上記機械的混合或いは溶融混練に用いられる混合機或いは混練機としては、例えば、ヘンシェルミキサー、スーパー-ミキサー、Vブレンダー、タンブラー-ミキサー、リボンブレンダー、バンパリーミキサー、ニーダー-ブレンダー、ブラベンダープラストグラフ、ロール、一軸スクリュー押出造粒機、二軸スクリュー押出造粒機等を挙げることができる。また、溶融混練温度は一般に100~300°Cで行われる。

#### 【0031】(3) 組成物の物性

本発明のプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体にフノール系酸化防止剤を配合した樹脂組成物は、次の物性を有している。

##### (i) Q値

Q値は、ゲルパ-ミエーションクロマトグラフ(GPC: Gel Permeation Chromatography)により測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)として求められる値である。この値は小さいほど分子量が均一で分子量分布が狭いことを意味する。本発明に用いるプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体のQ値は、1.5~3.5であり、好ましくは2.0~3.0である。Q値が1.5未満の場合は、延伸ブロー用のプリフォームを射出成形するとき溶融粘度が高くなり、樹脂が充分充填されずショートショットなりやすくなる。一方、Q値が3.5を超える場合は、衝撃強度が低下したり低分子量成分の増加に伴に容器内の臭いが悪化する。プロピレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体のQ値を調整する方法は、好ましくは2種以上のメタロセン触媒成分の併用した触媒系や2種以上のメタロセン錯体を併用した触媒系を用いて重合する、または重合時に2段以上の多段重合を行うことによりQ値を広く制御することができる。逆にQ値を狭く調整するためには、プロピレン・ $\alpha$ -オ

レフィンランダム共重合体を重合後、有機過酸化物を使用し溶融混練することにより調整することができる。

【0032】Q値の具体的測定は、以下の条件により重量平均分子量と数平均分子量の比を測定して求める。

GPC装置：ウォーターズ社製ISOC-ALC/GPC

溶媒：O-ジクロルベンゼン

測定温度：140℃

流速：1m/min

標準材：東ソー社製単分散ポリスチレン

【0033】(ii) 融点

本発明に用いるプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の示差走査熱量計(DSC:Differential Scanning Calorimeter)により測定した融解ピーク温度である融点は、110~150℃であり、好ましくは115~145℃、より好ましくは120~140℃である。融点が110℃未満の場合は、透明性と熱シール性に優れるものの耐熱性が低下する。一方、融点が150℃を超える場合は、透明性と熱シール性が低下する。特に、輸液用延伸ブロー容器の場合、注射針を挿入させるためのゴム栓を射出成形したキャップを被せボトルと熱融着させるためこの熱シール性は重要である。融点を調整するには、重合反応系へ供給する $\alpha$ -オレフィンの量を制御することにより容易に調整することができる。

【0034】なお、融点の具体的測定は、パーキンエルマー社製の示差走査熱量計(DSC-7型)を用い、試料重量5mgを探り、スキャン速度を200℃から40℃まで10℃/minで降温後、10℃/minで200℃まで再加熱させて描かれる曲線のピーク位置を融解ピーク温度(融点)とする。

【0035】(iii) 挥発性炭化水素

本発明の医療用延伸ブロー容器における炭素数6~10の揮発性炭化水素の含有量は、樹脂を熱分解して得られるガスをガスクロマトグラフで測定して求めた値であつて、300ppm以下であり、好ましくは200ppm以下、より好ましくは100ppm以下である。この炭素数6~10の揮発性炭化水素の含有量が300ppmを超える場合は、成形時の熱、または加熱滅菌時の熱により揮発成分が容器内に蓄積し臭いの原因となる。また薬液中への不溶性微粒子の増加の原因となると考えられる。

【0036】なお、揮発性炭化水素は、ガスクロマトグラフを用い、以下の条件により測定する値である。

熱分解条件

試料重量：5mg

熱分解装置：島津製作所製PYR-1A

熱分解温度：210℃

パイプ温度：100℃

ガスクロマトグラフの条件

装置：島津製作所製GC-14B

カラム：化学品検査協会製G-100(40m、組成：Methyl Silicone、極性：無極性、膜厚：1μm)

カラム温度：60℃→150℃

検量線：n-ヘプタン換算で行う。

【0037】本発明の医療用延伸ブロー容器における揮発性炭化水素含有量を少なくする方法としては、低分子量成分の少ないメタロセン触媒を用いて重合したプロピレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体を用いることで少なくすることができますが、さらに下記の(ア)~(ウ)の方法で低分子量成分を揮発させる方法が好ましい。

(ア) スラリー重合で低分子量成分を除去し、かつドライヤーで乾燥を強化して溶剤と揮発性炭化水素を低減する方法。

(イ) 重合の滞留時間を短くして低分子量成分の生成を押さえ、かつドライヤーで乾燥を強化して揮発性炭化水素を低減する方法。

20 (ウ) プロピレン等の低沸点溶媒による洗浄工程を設けて低分子量成分を低減し、かつドライヤーで乾燥を強化して揮発性炭化水素を低減する方法。

【0038】(iv) MFR

本発明に用いるプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体のMFR(メルトフローレート)は、JIS-K7210(230℃、2.16kg荷重)に準拠して測定された値である。成形方法によって、好ましい範囲が異なる。ポリマーのMFRを調整するには、例えば、重合温度、触媒量、分子量調節剤としての水素の供給量などを適宜調節する方法、あるいは重合終了後に過酸化物の添加により調整する方法がある。

【0039】(iv-1) ホット法延伸ブロー成形用のMFR

本発明に用いるホット法延伸ブロー成形用のMFRは、0.5~20g/10分、好ましくは1~10g/10分、より好ましくは1.5~5g/10分である。MFRが0.5g/10分未満の場合は、射出成形により射出プリフォームを成形する際に溶融粘度が高くなるため、樹脂を無理に射出することになる。この場合、射出プリフォームに温度分布や成形歪みが生じやすく延伸ブロー工程で偏肉の原因となって成形性が悪くなり、更に延伸成形後の透明性も劣る。一方、MFRが20g/10分を超える場合は、ホット法延伸ブロー成形の場合、溶融状態で射出プリフォームを取り出すため、射出金型のキャビティ側の離形不足、あるいはコア側への抱き付きによって成形ができなくなる。また、衝撃強度も低下する。

【0040】(iv-2) コールド法延伸ブロー成形用MFR

50 本発明に用いるコールド法延伸ブロー成形用のMFR

は、10~50g/10分であり、好ましくは20~40g/10分である。MFRが10g/10分未満の場合は、ホット法延伸ブロー成形法ほどではないがホット法延伸ブロー成形法と同様に射出成形するとき溶融粘度が高くなるため、樹脂を無理に射出することになる。この場合、射出プリフォームに温度分布や成形歪みが生じやすく延伸ブロー工程で偏肉の原因となって成形性が悪くなり、更に延伸成形後の透明性も劣る。一方、MFRが50g/10分を超える場合は、衝撃強度が低下する。コールド法延伸ブロー成形の方が射出成形とブロー成形が完全に分離されているため、プリフォームの温度が調整しやすく延伸倍率を高くすることができる。従って、コールド法延伸ブロー成形の方が、高延伸倍率の延伸ブロー容器が成形しやすく、結果的に高MFR品でも物性低下が少なく好ましい。

#### 【0041】3. 延伸ブロー成形による容器の製造

##### (1) 延伸ブロー成形方法

本発明に用いるプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体製医療用延伸ブロー容器は、容器の縦方向及び横方向に延伸できる方法であればどのような延伸方法でもよい。本発明に用いるプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体製医療用延伸ブロー容器の縦方向及び横方向の延伸倍率は1.5倍以上であり、このましくは2.0倍以上、より好ましくは2.5倍以上、さらに好ましくは3.0倍以上である。延伸倍率が1.5倍未満の場合は、透明性、耐熱性、耐衝撃性、光沢性、かつ剛性等の強度も劣る。一方、延伸倍率は高いほど容器性能はよくなるが、延伸倍率が高くなると賦形時にブロー容器が破れたり、偏肉したりして成形が難しくなる。

【0042】この延伸ブロー成形法としては、射出延伸ブロー成形機による有底パリソンを射出成形したプリフォームを完全に冷却せず、予備ブローしてから延伸ブローの成形を連続的に行うホットパリソン法（ホット法延伸ブロー成形方法）、及び一旦射出成形あるいは押出パイプ成形したものを受けた完全に冷却し、別工程で加熱し延伸ブローの成形を行うコールドパリソン法（コールド法延伸ブロー成形方法）が挙げられる。

##### 【0043】(2) ホット法延伸ブロー成形方法

本発明に用いるプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体製医療用延伸ブロー容器の好ましいホット法延伸ブロー成形方法の具体的な例としては、日精エー・エス・ピー

（株）社製射出延伸二軸延伸ブロー成形機ASB-50型、ASB-250型、ASB-650型等、また、

（株）青木固研究所社製射出延伸ブロー成形機SBII-100型、SBIII-150P型等が挙げられる。この場合の好ましい条件としては射出成形温度が180~250°C、予備ブロー空気圧力3~8kg/cm<sup>2</sup>、延伸ブロー前金型温度70~130°C、延伸ブロー圧力が5~20kg/cm<sup>2</sup>である。

##### 【0044】(3) コールド法延伸ブロー成形方法

本発明に用いるプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体製医療用延伸ブロー容器の好ましいコールド法延伸ブロー成形方法の具体的な例としては、（株）フロンティア社製二軸延伸ブロー成形機のEFB2000型等、また（株）タハラ社製二軸延伸ブロー成形機のCSB102/15M型等が挙げられる。この場合の好ましい条件としては、延伸ブロー前のボトル表面温度90~160°C、延伸ブロー圧力が5~20kg/cm<sup>2</sup>である。

#### 【0045】4. 容器の後処理

##### (1) 加熱滅菌

本発明に用いるプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体製医療用延伸ブロー容器の加熱滅菌は、一般的な加圧下での蒸気滅菌機等を使用することができ、バッチ法、連続法、シャワー法等いかなる方法でもよい。この加熱温度は110°C以上が好ましく、特に115~125°Cが好ましい。温度が低いと滅菌効果が劣り、逆に温度が高すぎると加熱滅菌時容器が変形してしまい、融点以上に温度を上げる実質上不可能である。なお、一般的に加熱温度を高くすることができれば加熱時間を削減できるため加熱滅菌工程の効率を高め、生産効率を上げることができる。

##### 【0046】(2) 熱シール

本発明に用いるプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体製医療用延伸ブロー容器の口部の熱シールは加熱体直接接觸溶着、熱線放射溶着、超音波溶着等の方法が使用できる。

#### 【0047】5. 容器の用途

##### (1) 医療用容器

本発明に用いるプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体製医療用延伸ブロー容器の用途としては、医療関係全般に用いることができ、例えば静注用輸液容器、液体風邪薬等の投薬容器、目薬容器、洗眼液容器、栄養剤容器、流動食容器、スポーツドリンク容器、診断薬容器等が挙げられ、液体ばかりでなく錠剤、粉薬等の固体容器、更には、試薬、食品等にも使用できる。この中でも熱滅菌を必要とする透明性、衛生性、熱シール性に対する要求性能の高い輸液容器に効力を發揮する。

##### 【0048】(2) 輸液用容器

本発明に用いるプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体製医療用延伸ブロー容器の輸液用用途としては、人、動物に対する血液容器、ブドウ糖等の糖質を含むリンゲル液容器、塩化ナトリウム等の電解質を含む生理食塩水容器、精製水容器等の静注用輸液容器等が挙げられる。なお、輸液用容器は高度な滅菌レベルが必要とされるため通常は加熱滅菌され、異物混入防止の観点より熱シールキャップが用いられる。

##### 【0049】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、重合体組成物の物性評

価、容器の品質評価の方法は次の通りである。

#### 【0050】1. 物性評価

(1) エチレン含量：ペレットを230°Cの熱圧縮プレス成形で厚み約0.5 mm tのシートを作成する。このシートを赤外分光光度計にて波長が $730\text{ cm}^{-1}$ での吸光度を測定し、サンプルシート厚み見合いの吸光度に換算(吸光度/シート厚み)する。次に、予めNMRで測定されたエチレン含量の異なる試料を標準試料として、この関係からエチレン含量を算出した。

(2) MFR：JIS-K7210に準拠して温度230°C、荷重2.16 kgの条件でペレットのMFRを測定した。

(3) Q値：前述の測定方法により測定した。

(4) 融点：前述の測定方法で測定した。

(5) 挥発性炭化水素：ガスクロマトグラフを用い、前述の測定方法より揮発性炭化水素量を測定した。

#### 【0051】2. 品質評価

(1) 透明性(霞度)：容器胴部から肉厚0.6 mmの部位を切り取りJIS-K7105に準拠してハイズメーターで霞度を測定した。なお、肉厚0.6 mmの部位が得られなかつた場合は、3点以上の厚みの異なる部位の霞度を測定し、厚みと霞度の関係から最小二乗法より求めた。

(2) 微粒子：試料容器をクリーンルーム内で超純水にて5回洗浄後、超純水を450 cc入れた。この試料容器と、同じ材料で予め熱圧縮した厚み0.5 mm tのシートを、約200°Cに加熱したバット溶着機で30秒間、2 kgの圧力で熱シールした。続いて、この超純水を充填した試料容器を内容量100 Lのステンレス製オートクレーブ型蒸気滅菌器に入れ115°C、30分間加熱した後、減圧変形しないように常温まで冷却して取り出した。クリーンルーム内で試料容器から超純水を取り出し、微粒子カウンターを用い、以下の条件により25 cc中の微粒子個数を測定した。

本体装置：リオン(株)製微粒子カウンター KL-10型

センサー：リオン(株)製微粒子カウンター KS-60型

微粒子サイズ：2 μm以上をカウント

(3) 臭い：試料容器をクリーンルーム内で超純水にて5回洗浄後、超純水を450 cc入れた。この試料容器と、同じ材料で予め熱圧縮した厚み0.5 mm tのシートを、約200°Cに加熱したバット溶着機で30秒間、2 kgの圧力で熱シールした。続いて、この超純水を充填した試料容器を内容量100 Lのステンレス製オートクレーブ型蒸気滅菌器に入れ115°C、30分間加熱した後、減圧変形しないように常温まで冷却して取り出した。次ぎにこの加熱滅菌した充填容器を80°Cに加温した東洋精機製ギアオープンに2時間入れ加熱後取り出し、口部をハサミで素早く切り取り10分以内に次の臭

いの基準に従い評価を行った。

◎：感じない

○：やっと感じる

△：感じられる

×：楽に感じる

××：強く臭う

(4) 落下強度：試料容器をクリーンルーム内で超純水にて5回洗浄後、超純水を450 cc入れた。この試料容器と、同じ材料で予め熱圧縮した厚み0.5 mm tの

シートを、約200°Cに加熱したバット溶着機で30秒間、2 kgの圧力で熱シールした。続いて、この超純水を充填した試料容器を内容量100 Lのステンレス製オートクレーブ型蒸気滅菌器に入れ115°C、30分間加熱した後、減圧変形しないように常温まで冷却して取り出した。次ぎにこの加熱滅菌した充填容器を5°Cに冷却し、5本の容器をコンクリート面から1 mの高さで垂直落下させ、次の落下強度の基準に従い評価を行った。

◎：まったく割れない。

○：1回以上は割れないが、何度が落下すると割れる。

△：1回の落下で割れるものがある。

×：すべて1回の落下で割れる。

#### 【0052】実施例1

##### 1. メタロセン触媒の合成

###### (1) 硅酸塩の化学処理

3 Lの攪拌翼の付いたガラス製フラスコに、蒸留水1130 mL、続いて濃硫酸750 gをゆっくりと添加し、さらにモンモリロナイト(水澤化学社製ベンクレイS L；平均粒径=25 μm、粒度分布=10~60 μm)を300 g分散させ、90°Cまで1時間かけ昇温し、5時間その温度を維持した後、1時間で50°Cまで冷却した。このスラリーを減圧ろ過し、ケーキを回収した。このケーキに蒸留水を4 L加え、再スラリー化後、ろ過した。この洗浄操作を4回繰り返した。最終の洗浄液(ろ液)のpHは、3.42であった。回収したケーキを窒素雰囲気下110°Cで終夜乾燥した。乾燥後の重量は227 gであった。この化学処理したモンモリロナイトの組成は、Alが5.0%、Mgが0.8%、Feが1.6%、Siが37.7%含まれていた。

###### (2) 触媒の調製

以下の操作は、不活性ガス下、脱酸素、脱水処理された溶媒、モノマーを使用して実施した。先に化学処理したモンモリロナイトを減圧下、200°Cで、2時間乾燥を実施した。内容積3 Lの攪拌翼のついたガラス製反応器に上記で得た乾燥モンモリロナイト200 gを導入し、ヘプタン、さらにトリエチルアルミニウムのヘプタン溶液(500 mmol)を加え、室温で攪拌した。1時間後、ヘプタンにて洗浄し、スラリーを2000 mLに調製した。次に、あらかじめ(r)-ジメチルシリレンビス[2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4 H-アズレニル]ジルコニウムジクロリド3 mmolのトル

エンスラリー 870 mL とトリイソブチルアルミニウム (30 mmol) のヘプタン溶液 42.6 mL を室温にて 1 時間反応させておいた混合液を、モンモリロナイトスラリーに加え、1 時間攪拌した。続いて、窒素で十分置換を行った内容積 10 L の攪拌式オートクレーブにヘプタン 2.1 L を導入し、40°C に保持した。そこに先に調製したモンモリロナイト/錯体スラリーを導入した。温度が 40°C に安定したところでプロピレンを 10.0 g/時間の速度で供給し、温度を維持した。4 時間後、プロピレンの供給を停止し、さらに 2 時間維持した。回収した予備重合触媒スラリーから、上澄みを約 3 L 除き、トリイソブチルアルミニウム (120 mmol) のヘプタン溶液を 170 mL 添加し、10 分間攪拌した後に、50°C にて減圧下乾燥した。この操作により触媒 1 g 当たりポリプロピレンが 2.25 g を含む予備重合処理触媒が得られた。

#### 【0053】2. 重合

内容積 200 リットルの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、十分に脱水した液化プロピレン 45 kg を導入した。これにトリイソブチルアルミニウム・n-ヘプタン溶液 500 mL (0.12 mol) 、エチレン 2.1 kg 、水素 2.7 NL を加え、内温を 30°C に維持した。次いで、上記固体触媒成分 1.2 g (ポリプロピレンを除いた重量として) をアルゴンで圧入して重合を開始させ、30 分かけて 60°C に昇温し、1 時間その温度を維持した。ここでエタノール 10.0 mL を添加して反応を停止させた。残ガスをバージし、プロピレン-エチレン共重合体のパウダーを得た。得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体は、MFR = 1.8 g/10 分、エチレン含量 = 3.3 wt %、Tm = 125°C、Q 値 = 3.0 であった。

#### 【0054】3. 添加剤配合

前記パウダー 100 重量部に対して、フェノール系酸化防止剤として、ペンタエリスチルテトラキス [3-(3,5-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (チバスペシャルティケミカルズ (株) 社製; 以下 IR 1010 と略す。) 0.02 重量部、中和剤として、ハイドロタルサイト (協和化学工業 (株) 社製; 以下 DHT-4A と略す。) 0.02 重量部を添加し、スーパー-ミキサーで窒素シール後、3 分間混合した。その後、スクリュー系 40 mmD の単軸押出機を用いホッパーを窒素シールしながら 230°C で溶融混練し造粒 (ペレット化) した。このペレット空気循環型乾燥機に入れ 80°C、2 hr 乾燥した。その結果を表 1 に示した。

#### 【0055】4. プロー成形

前記で得られたペレットをホットパリソン法二軸延伸プロー成形機で成形した。具体的には、日精エー・エス・ビー (株) 社製 ASB-50 型射出延伸二軸延伸プロー成形機を用い、樹脂温度 230°C、圧力 90 kg/cm<sup>2</sup> で外径 20 mm、高さ 100 mm の有底パリソンを射出成形し、予備プロー型に移し空気圧力 5 kg/cm<sup>2</sup> で延伸倍率を 1.2 倍に予備プローし、この加熱ポットで有底パリソンの胴部温度を 130°C に加熱した後、プロー金型に入れ延伸ロッドで縦方向へ 2.0 倍、空気圧力 15 kg/cm<sup>2</sup> で横方向へ 2.0 倍延伸し、ボトル重量 30 g の内容量 500 cc の円筒状ボトルを成形した。

#### 【0056】5. 容器の後処理

前記で得られた試料容器をクリーンルーム内で超純水にて 5 回洗浄後、超純水を 450 cc 入れた。この試料容器と、同じ材料で予め熱圧縮した厚み 0.5 mm t のシートを約 200°C に加熱したバット溶着機で 30 秒間、2 kg の圧力で熱シールした。続いて、超純水充填容器を内容量 100 L のステンレス製オートクレーブ型蒸気滅菌器に入れ 115°C、30 分間加熱した後、減圧变形しないように常温まで冷却して取り出した。この加熱滅菌した充填容器の品質を評価した。その結果を表 1 に示す。

#### 【0057】比較例 1

実施例 1 の重合温度を 75°C とし、重合時コモノマーと水素をフィードせず、固体触媒成分を 6 g (ポリプロピレンを除いた重量として) と変更した以外は、実施例 1 と同様にして重合体を得た。得られたポリプロピレン単独重合体は、MFR = 7.3 g/10 分、Tm = 150.5°C、Q 値 = 3.4 であった。この重合体を実施例 1 と同様にして、容器を成形し、評価した。この結果を表 1 に示す。

#### 【0058】比較例 2

実施例 1 の酸化防止剤をリン系酸化防止剤であるテトラキス (2,4-ジ-t-ブチルフェニル) [1,1-ビフェニル]-4,4'-ジイルビスフオスフォナイト (チバスペシャルティケミカルズ (株) 社製; 以下 P-E PQ と略す。) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして容器を成形し、評価した。この結果を表 1 に示す。

#### 【0059】比較例 3

実施例 1 の酸化防止剤を無添加にした以外は、実施例 1 と同様にして容器を成形し、評価した。この結果を表 1 に示す。

#### 【0060】

#### 【表 1】

			実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
重合体組成物	重合	触媒	メタセン	メタセン	メタセン	メタセン
		$\alpha$ -オレフィン含有量 (wt%)	エチレン 3.3	なし 0	エチレン 3.3	エチレン 3.3
	添加剤配合	酸化防止剤 使用品名 配合量 (重量部)	フェノール系 IR1010 0.02	フェノール系 IR1010 0.02	リン系 P-EPQ 0.02	無添加 — —
		中和剤種類 使用品名 配合量 (重量部)	ハイドロタルサイト DHT4A 0.02	ハイドロタルサイト DHT4A 0.02	ハイドロタルサイト DHT4A 0.02	ハイドロタルサイト DHT4A 0.02
	ペレット乾燥有無		有	有	有	有
	物性	MFR (g/10min)	1.8	7.3	1.8	1.8
		Q値 (-)	3.0	3.4	3.0	3.0
		融点 (℃)	125	150.5	125	125
		揮発性炭化水素 (ppm)	9	7	7	63
	成形	成形方法 縦延伸倍率 横延伸倍率 成形性 (判定)	ホット延伸 2.0 2.0 ○	ホット延伸 2.0 2.0 ○	ホット延伸 2.0 2.0 ○	ホット延伸 2.0 2.0 ○
		処理 加熱滅菌温度	115	115	115	115
		密度 (%)	15	25	14	15
容器	品質評価	微粒子 (個/25cc)	13	12	75	11
		臭い (判定)	◎	◎	◎	×
		落下強度 (判定)	○	○	○	○

## 【0061】実施例2

実施例1の中和剤を水酸化金属塩である水酸化マグネシウム（日東化成工業（株）社製；以下Mg(OH)<sub>2</sub>と略す。）に代えた以外は、実施例1と同様にして容器を成形し、評価した。この結果を表2に示す。

## 【0062】実施例3

実施例1の中和剤を無添加にした以外は、実施例1と同様にして容器を成形し、評価した。この結果を表2に示す。

## 【0063】実施例4

実施例1の重合時の水素フィード量を12NL、固体触媒成分を1.2g（ポリプロピレンを除いた重量として）と変更した以外は、実施例1と同様にして重合体を得た。得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体は、MFR=1.9g/10分、エチレン含量=3.2w

t%、T<sub>m</sub>=127℃、Q値=3.4であった。この重合体を実施例1と同様にして、容器を成形し、評価した。この結果を表2に示す。

## 【0064】実施例5

実施例1の重合時の水素フィード量を5NL、固体触媒成分を1.0g（ポリプロピレンを除いた重量として）と変更した以外は、実施例1と同様にして重合体を得た。得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体は、MFR=5.2g/10分、エチレン含量=3.0wt%、T<sub>m</sub>=125℃、Q値=3.3であった。この重合体を実施例1と同様にして、容器を成形し、評価した。この結果を表2に示す。

## 【0065】

## 【表2】

		実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	
重合体組成物	重合	触媒 α-オレフィン 含有量 (wt%)	メタロセン エチレン 3.3	メタロセン エチレン 3.3	メタロセン エチレン 3.2	メタロセン エチレン 3.0
	添加剤配合	酸化防止剤 使用品名 配合量 (重量部)	フェノール系 IR1010 0.02	フェノール系 IR1010 0.02	フェノール系 IR1010 0.02	フェノール系 IR1010 0.02
		中和剤種類 使用品名 配合量 (重量部)	水酸化金属塩 $Mg(OH)_2$ 0.02	無添加 —	ハイドロタルクサイト DHT4A 0.02	ハイドロタルクサイト DHT4A 0.02
		ペレット乾燥有無	有	有	有	有
	物性	MFR (g/10min)	1.8	1.8	19	5.2
		Q値 (-)	3.0	3.0	3.4	3.3
		融点 (℃)	125	125	127	125
		揮発性炭化水素 (ppm)	10	11	9	12
	成形	成形方法	ホット延伸	ホット延伸	ホット延伸	ホット延伸
		縦延伸倍率	2.0	2.0	2.0	2.0
		横延伸倍率	2.0	2.0	2.0	2.0
	処理	成形性 (判定)	○	○	△	○
容器	品質評価	加熱滅菌温度	115	115	115	115
		電度 (%)	15	16	13	14
		微粒子 (個/25cc)	16	14	22	20
		臭い (判定)	◎	◎	◎	◎
		落下強度 (判定)	○	○	△	○

## 【0066】比較例4

メタロセン錯体に (r) 一ジメチルシリレンビス [2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレン] ハフニウムジクロリドを使用して触媒を合成し、エチレンガス量を 2.6 kg、水素フィード量を 2 NL、固体触媒成分を 2.0 g (ポリプロピレンを除いた重量として) とした以外は、実施例1と同様にして重合体を得た。得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体は、MFR = 0.4 g/10分、エチレン含量 = 4.3 wt%、Tm = 125°C、Q値 = 3.4 であった。この重合体を実施例1と同様にして、容器を成形し、評価した。この結果を表3に示す。

## 【0067】比較例5

実施例1の重合時、エチレンガス量を 2.6 kg、水素フィード量を 20 NL、固体触媒成分を 0.5 g (ポリプロピレンを除いた重量として) と変更した以外は、実施例1と同様にして重合体を得た。得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体は、MFR = 55 g/10分、エチレン含量 = 3.3 wt%、Tm = 125°C、Q値 = 3.0 であった。この重合体を実施例1と同様にして、容器を成形し、評価した。この結果を表3に示す。

## 【0068】実施例6

実施例1のペレット乾燥をしなかった以外は、実施例1と同様にして容器を成形し、評価した。この結果を表3に示す。

## 【0069】比較例6

実施例1の重合触媒を以下の方法で合成したチグランナツタ系触媒（以下、Z/Nと略す。）に代え、水素とエ

チレンフィード量を調整して重合した以外は、実施例1と同様にして容器を成形し、評価した。この結果を表3に示す。

## 【0070】触媒の合成

充分に窒素置換したフラスコに、脱水・脱酸素したn-ヘプタン 4000ミリリットルを導入し、次いで、MgCl<sub>2</sub>を8モル、Ti(O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>を16モル導入し、95°Cで2時間反応させた。反応終了後、40°Cに温度を下げ、次いで、メチルヒドロポリシロキサン (20センチストークスのもの) を960ミリリットル導入し、3時間反応させた。生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄した。次いで、充分窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタン 1000ミリリットルを導入し、上記で合成した固体成分をMg原子換算で4.8モル導入した。次いで、n-ヘプタン 500ミリリットルにSiCl<sub>4</sub>を8モル混合して30°C、30分間でフラスコへ導入し、70°Cで3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いで、n-ヘプタン 500ミリリットルにフタル酸クロライドを0.48モル混合して、70°C、30分間でフラスコへ導入し、90°Cで1時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いで、SiCl<sub>4</sub> 200ミリリットルを30°C、30分間でフラスコへ導入し、80°Cで6時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して固体成分を得た。次いで、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタン 1000ミリリットルを導入し、上記で合成した固体成分を50g導入し、(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O

$\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$  224ミリリットル、Al ( $\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$  334gを30°Cで2時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄し、 $\text{MgCl}_2$ を主体とする固体触媒成分を得た。この固体触媒成分のチタン含量は、1.1

重量%であった。

【0071】

【表3】

		比較例4	比較例5	実施例6	比較例6
重合体組成物	重合	触媒	メタロセン	メタロセン	Z/N
		$\alpha$ -オレフィン含有量 (wt%)	エチレン 4.3	エチレン 3.3	エチレン 3.3
	添加剤配合	酸化防止剤 使用品名 配合量 (重量部)	フェノール系 IR1010 0.02	フェノール系 IR1010 0.02	フェノール系 IR1010 0.02
		中和剤種類 使用品名 配合量 (重量部)	ハイドロタルサイト DHT4A 0.02	ハイドロタルサイト DHT4A 0.02	ハイドロタルサイト DHT4A 0.02
ペレット乾燥有無		有	有	無	有
物性	MFR (g/10min)	0.4	55	1.8	2.5
	Q値 (-)	3.4	3.0	3.0	3.8
	融点 (°C)	125	125	125	141
	揮発性炭化水素 (ppm)	8	13	38	110
成形	成形方法	ホット延伸	ホット延伸	ホット延伸	ホット延伸
	綫延伸倍率	2.0	2.0	2.0	2.0
	横延伸倍率	2.0	2.0	2.0	2.0
	成形性 (判定)	×	×	○	○
処理		加熱滅菌温度	115	115	115
容器	品質評価	密度 (%)	25	12	15
		微粒子 (個/25cc)	13	23	22
		臭い (判定)	◎	◎	△
		落下強度 (判定)	○	×	○

【0072】比較例7

比較例6のペレット乾燥をしなかった以外は、比較例6と同様にして容器を成形し、評価した。この結果を表4に示す。

【0073】比較例8

比較例6の重合時の水素フィード量を増やし、MFRを上げたこと以外は、比較例6と同様にして容器を成形し、評価した。この結果を表4に示す。

【0074】実施例7

実施例1の加熱滅菌をしなかった以外は、実施例1と同

様にして容器を成形し、評価した。この結果を表4に示す。

【0075】比較例9

30 比較例6の重合時のエチレンフィード量を増やした以外は、比較例6と同様にして重合したが、重合時ポリマーが融着し、除熱不足となって塊化した。このためエチレン含量以外は評価しなかった。この結果を表4に示す。

【0076】

【表4】

		比較例 7	比較例 8	実施例 7	比較例 9	
重合体組成物	重合	触媒 α-オレフィン 含有量 (wt%)	Z/N エチレン 4.0	Z/N エチレン 4.1	メタセン エチレン 3.3	Z/N エチレン 5.0
	添加剤配合	酸化防止剤 使用品名 配合量 (重量部)	フェノール系 IR1010 0.02	フェノール系 IR1010 0.02	フェノール系 IR1010 0.02	重合時ポリマーが融着により除熱不足となり塊化し、サンプルが得られなかった。
		中和剤種類 使用品名 配合量 (重量部)	ハイドロタルサイト DHT4A 0.02	ハイドロタルサイト DHT4A 0.02	ハイドロタルサイト DHT4A 0.02	
		ペレット乾燥有無	無	有	有	
	物性	MFR (g/10min)	2.5	5.0	1.8	
		Q値 (-)	3.8	3.7	3.0	
		融点 (°C)	141	141	125	
		揮発性炭化水素 (ppm)	320	120	9	
成形	成形方法	ホット延伸	ホット延伸	ホット延伸		
	縦延伸倍率	2.0	2.0	2.0		
	横延伸倍率	2.0	2.0	2.0		
	成形性 (判定)	○	○	○		
処理	加熱滅菌温度	115	115	滅菌なし		
	湿度 (%)	20	18	13		
品質評価	微粒子 (個/25cc)	25	26	13		
	臭い (判定)	××	×	◎		
	落下強度 (判定)	○	△	○		

### 【0077】実施例8

実施例4で重合したプロピレン・エチレンランダム共重合体を使用して、実施例1のブロー成形法を以下のコールド法延伸ブロー成形法に代えた以外は、実施例1と同様にして容器を成形し、評価した。この結果を表5に示す。

## 【0078】コールド法延伸ブロー成形法

延伸ロッドの上昇と共に一次圧力40 kg/cm<sup>2</sup>、二次圧力25 kg/cm<sup>2</sup>の空気圧力で二軸延伸プロー成形して500cc円筒ボトル容器を得た。

【0079】実施例9

実施例8のコールド法延伸プロー成形の延伸倍率を縦方向3.0倍、横方向3.0倍に代えた以外は、実施例8と同様にして容器を成形し、評価した。この結果を表5に示す。

〔0080〕比較例 10

実施例5の組成物を用いた以外は、実施例8と同様にして容器を成形し、評価した。この結果を表5に示す。

### 【0081】比較例1.1

比較例 5 で重合したプロピレン・エチレンランダム共重合体を使用したこと以外は、実施例 8 と同様にして容器を成形し、評価した。この結果を表 5 に示す。

[0082]

[表 5]

			実施例8	実施例9	比較例10	比較例11
重合体組成物	重合	触媒	メタセン	メタセン	メタセン	メタセン
		α-オレフィン 含有量 (wt%)	エチレン 3.2	エチレン 3.2	エチレン 3.0	エチレン 3.3
	添加剤配合	酸化防止剤 使用品名 配合量 (重量部)	フェノール系 IR1010 0.02	フェノール系 IR1010 0.02	フェノール系 IR1010 0.02	フェノール系 IR1010 0.02
		中和剤種類 使用品名 配合量 (重量部)	ハイドロキシト DHT4A 0.02	ハイドロキシト DHT4A 0.02	ハイドロキシト DHT4A 0.02	ハイドロキシト DHT4A 0.02
	ペレット乾燥有無		有	有	有	有
	物性	MFR (g/10min)	19	19	5.2	55
		Q値 (-)	3.4	3.4	2.6	3.0
		融点 (℃)	127	127	125	126
		揮発性炭化水素 (ppm)	13	13	12	14
成形	成形方法		コールド延伸	コールド延伸	コールド延伸	コールド延伸
	綫延伸倍率		2.5	3.0	2.5	2.5
	横延伸倍率		2.5	3.0	2.5	2.5
	成形性 (判定)		◎	○	×	×
処理		加熱滅菌温度	115	115	115	115
容器	品質評価	電度 (%)	10	8	13	8
		微粒子 (個/25cc)	20	17	12	26
		臭い (判定)	◎	◎	○	◎
		落下強度 (判定)	○	◎	◎	×

## 【0083】比較例12

実施例1のブロー成形法を以下のダイレクトブロー成形法に代えた以外は、実施例1と同様にして容器を成形し、評価した。この結果を表6に示す。

## 【0084】ダイレクトブロー成形法

## (1) 使用成形機

先端にダルメージ混練部がある径50mmφ、L/D2.2のスクリュー及びダイスがクロスヘッド構造である

(株)日本製鋼所社製小型ダイレクトブロー成形機JB

105型を用いた。

## (2) 成形条件

成形温度200℃、ブロー金型冷却温度15℃、冷却時間24秒の条件にてボトル重量30gの内容量500cc円筒状ボトルを成形した。

## 【0085】

30 【表6】

			比較例12
重合体組成物	重合	触媒	メタセン
	α-オレフィン 含有量 (wt%)	エチレン 3.3	
	添加剤配合	酸化防止剤 使用品名 配合量 (重量部)	フェノール系 IR1010 0.02
	中和剤種類 使用品名 配合量 (重量部)	ハイドロタルサイト DHT4A 0.02	
	ペレット乾燥有無	有	
	物性	MFR (g/10min)	1.8
		Q値 (-)	3.0
		融点 (°C)	125
		揮発性炭化水素 (ppm)	9
成形	成形方法		ターピング
	縦延伸倍率		0
	横延伸倍率		0
	成形性 (判定)		◎
	処理	加熱滅菌温度	115
容器	品質評価	密度 (%)	24
		微粒子 (個/25cc)	18
		臭い (判定)	◎
		落下強度 (判定)	×

## 【0086】

【発明の効果】本発明のプロー容器は、特定のプロピレン・α-オレフィン共重合体組成物を用いたプロー容器を特定の条件で成形することにより、医療用として最も

重要な品質である透明性、延伸プロー成形性、衛生性、耐衝撃性等が従来材料より優れたプロー容器であり、工業的に極めて利用価値が高く有用な医療用延伸プロー容器である。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. 7

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

C 0 8 J 5/00

C E S

C 0 8 K 5/13

C 0 8 K 3/26

B 2 9 K 23:00

5/13

B 2 9 L 22:00

// B 2 9 K 23:00

B 6 5 D 1/00

A

B 2 9 L 22:00

A 6 1 J 1/00

3 1 1

(72) 発明者 赤瀬 忠義

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 日  
本ポリケム株式会社材料開発センター内

F ターム(参考) 3E033 AA02 BA30 BB04 CA03 CA18  
FA03  
4F071 AA14X AA20X AB17 AB21  
AC11 AF23 AF30 AH05 BA01  
BB06 BB07 BC04  
4F208 AA11E AB01 AB06 AB16  
AG07 AH63 LA02 LA04 LN29  
4J002 BB141 DE067 DE077 DE147  
DE287 EJ036 EJ046 EJ066  
FD076 FD207 GB00 GB01  
GG01  
4J100 AA02Q AA03P AA04Q AA07Q  
AA09Q AA15Q AA16Q AA17Q  
AA18Q AA19Q AA21Q CA03  
CA04 CA11 DA04 DA42 DA43  
DA52 DA62 FA10 FA19 JA50  
JA58